

МУЛЬТИКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРИТЕ ВИСМУТА

А. А. Амиров^{1,2,a}, И. И. Макоед^{3,b}, Д. М. Юсупов^{1,2,c}

¹Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

²Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

³Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь

^a amiroff_a@mail.ru, ^b igmak2010@yandex.by, ^c dibir.usupov@mail.ru

Приведены расчёты калорических эффектов для феррита висмута в области температуры магнитного фазового перехода, выполненные с помощью известных моделей оценки магнитокалорического и электрокалорического эффектов на основе данных температурных зависимостей намагниченности и диэлектрической проницаемости. В области температур 630–645 К обнаружены максимумы магнитокалорических и электрокалорических характеристик, что свидетельствует о выраженном магнитоэлектрическом взаимодействии в этой области. Наблюдаемые парные калорические эффекты могут быть отнесены к мультикалорическим, а феррит висмута — к мультикалорику.

Ключевые слова: феррит висмута, магнитокалорический эффект, электрокалорический эффект, мультикалорический эффект.

Введение

В последние годы значительно вырос интерес к поиску и исследованию материалов, в которых наблюдаются гигантские калорические эффекты (КЭ) различной природы, в связи с возможностью их практического применения в альтернативных традиционным энергоэффективных и экологически безопасных системах охлаждения, использующих в качестве элементной базы твердотельные соединения. Известны магнитокалорический (МКЭ), электрокалорический (ЭКЭ), барокалорический (БКЭ) и эластокалорический (ЭлКЭ) эффекты [1–3], природа возникновения которых обусловлена изменениями температуры и энтропии при изменении величин соответствующих внешних магнитных, электрических или упругих полей. Одно из современных и активно исследуемых в последние годы направлений в физике фазовых переходов основано на идее использования парных КЭ. Наблюдение хотя бы двух из известных КЭ в одном и том же материале получило объединительное название «мультикалорический», а к самим материалам был применён термин «мультикалорики» [4].

Работа выполнена при поддержке Программы «5-100» Балтийского федерального университета им. И. Канта, а также в рамках государственного задания ФАНО России № АААА-А17-117021310366-5.

Как известно, к мультиферроикам относят материалы, демонстрирующие существование не менее двух из известных ферроупорядочений (магнитного, сегнетоэлектрического, механического). Это даёт основания для рассмотрения мультиферроиков в качестве потенциальных кандидатов для наблюдения в них мультикалорических эффектов. Теоретические и экспериментальные работы последних лет указывают на реализуемость данной идеи и подтверждают предположения о возможном наблюдении нескольких КЭ в мультиферроиках [5]. Известны работы, в которых было обнаружено влияние на калорические эффекты в мультикалориках магнитоэлектрического взаимодействия [6]. В то же время имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные результаты по изучению калорических эффектов в мультиферроиках немногочисленны, а величины наблюдаемых эффектов малы для возможных технических приложений.

Одними из потенциальных мультикалориков могут быть мультиферроики, сочетающие спин-зарядовые упорядоченные структуры, к которым можно отнести наиболее изученные соединения на основе феррита висмута. Такие соединения кристаллизуются в перовскитоподобных структурах, относительно просты в получении, имеют низкую электропроводность и высокие температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Проведение прямых измерений КЭ в таких соединениях сопряжено с определёнными сложностями, связанными как с высокими температурами переходов, так и с малыми абсолютными величинами эффектов, возможности экспериментального исследования которых ограничиваются чувствительностью измерительных установок в области высоких температур.

Другой проблемой, связанной с получением стабильных составов, является сложность учёта влияния на физические свойства примесных железосодержащих фаз, концентрация и состав которых могут изменяться даже в процессе выполнения измерений при высоких температурах, что часто приводит как к усилению, так и к необратимой деградации магнитных и диэлектрических свойств. Имеющаяся информация по оценке КЭ в соединениях, синтезированных на основе феррита висмута, относительно невелика [7–9]. Согласно данным работы [7], максимум изменения магнитной энтропии в BiFeO_3 достигает величины $|\Delta S_{\text{max}}| = 8.4$ Дж/кг·К ($H = 8$ Тл) при $T = 18$ К [8], а наблюдаемый ЭКЭ в твердом растворе $0.85(0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3) - 0.15\text{BiFeO}_3$ составил $\Delta T_{\text{max}} = -0.25$ К ($E = 60$ кВ/см) в области $T = 400$ К [9]. Как видно, большие изменения магнитной энтропии в BiFeO_3 наблюдаются при низких температурах, а значение $|\Delta S_{\text{max}}| = 1.9$ Дж/кг·К, полученное при 223 К, существенно меньше величины $|\Delta S_{\text{max}}| = 9$ Дж/кг·К, которая достигнута при 300 К в классическом магнитокалорическом материале — Gd.

В работе [10] была предложена модель по оценке МКЭ в мультиферроиках на основе феррита висмута, в которых катион висмута замещён изовалентными катионами редкоземельных элементов, где на основе данных температурных зависимостей намагничённости были рассчитаны температурные зависимости изменения магнитной энтропии и другие магнитокалорические характеристики в области магнитного фазового перехода.

Отдельный интерес представляет поведение ЭКЭ, поскольку, как известно, для мультиферроиков семейства феррита висмута наблюдаются аномалии диэлектрических свойств в области температуры магнитного перехода. С учётом этого в настоящей работе нами была поставлена задача по изучению парных калорических эффектов в области температуры магнитного перехода на основе имеющихся расчётных моделей, а феррит висмута был выбран в качестве тестового образца для

этих исследований.

1. Образцы и эксперимент

Образцы BiFeO_3 (BFO) были синтезированы методом твёрдофазных реакций в условиях холодного прессования при высоком (4 ГПа) давлении из стехиометрических смесей соответствующих порошков оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 (чистота 99.99 %, Sigma Aldrich Chemicals). Результаты исследований элементного состава, выполненные на электронном микроскопе Hitachi S-3000N, подтвердили химическую чистоту и однородность образцов, а также соответствие их составов заданному. Типы и параметры кристаллических решёток были определены на основании полнопрофильного анализа дифрактограмм, полученных при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Измерения температурных зависимостей намагниченности были выполнены методом Фарадея в интервале температур 100–1000 К в поле 0.86 Тл на образцах, помещённых в вакуумированные кварцевые ампулы. Диэлектрическая проницаемость исследовалась мостовым методом с использованием LCR-метра. Для выполнения температурных измерений образец в форме плоского конденсатора помещался в специальную термоизолированную камеру с системой терморегуляции точностью около 1 градуса. Электрические контакты наносились путём вжигания серебряной пасты.

2. Результаты и их обсуждение

В рамках феноменологической модели, предложенной в [11], температурная зависимость намагниченности в окрестности точки Нееля может быть описана выражением

$$M = \frac{M_i - M_f}{2} \operatorname{tg} [A(T_N - T) + BT + C], \quad (1)$$

где M_i и M_f — точки начала и окончания температурного интервала перехода. Величину A определяют как

$$A = \frac{2(B - S_N)}{M_i - M_f}, \quad \text{где } B = \left(\frac{dM}{dT} \right)_{T_i}, \quad S_N = \left(\frac{dM}{dT} \right)_{T_N} \quad \text{и} \quad C = \frac{M_i + M_f}{2} - BT_N.$$

Величина вклада магнитной энтропии ΔS_M варьируется в зависимости от величины внешнего поля, которое изменяется от 0 до значения H_{\max} :

$$\Delta S_M = \left\{ -A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \operatorname{sech}^2 [A(T_N - T)] + B \right\} H_{\max}. \quad (2)$$

Максимальное значение данного вклада достигается при $T = T_N$ и определяется формулой

$$\Delta S_M = \left\{ -A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) + B \right\} H_{\max}. \quad (3)$$

Результаты построения температурных зависимостей намагниченностей в рамках модели [11] указывают на возможность её модернизации с целью более точного учёта физических эффектов, происходящих в подобных материалах в области магнитного перехода. Подход, предложенный в работе [11], позволяет адекватно описывать температурные зависимости намагниченностей, форма которых близка к симметричной относительно точки $M(T_N)$, соответствующей температуре магнитного перехода. Модель предполагает использование в качестве параметра B характеристику, определяемую как чувствительность, которая с математической точки

зрения есть не что иное, как тангенс угла наклона кривой ниже температуры перехода. С целью оптимизации модель была разбита на 2 части, в которой, рассчитав температурные зависимости намагниченностей в областях $T < T_N$ и $T > T_N$, было предложено «сшить» результаты моделирования в точке перехода [10]. Это позволяет рассчитать зависимость, достаточно хорошо описывающую поведение намагниченности в широком интервале температур.

Параметры модели ВFO для оценки МКЭ
из данных намагниченности

| Состав | M_i (эме/г) | M_f (эме/г) | B (эме/г·К) | S_C (эме/г·К) | T_N (К) |
|--------|------------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------|
| ВFO | 0.099 | 0.073 | $-1.2 \cdot 10^{-5}$ | -0.0024 | 631 |

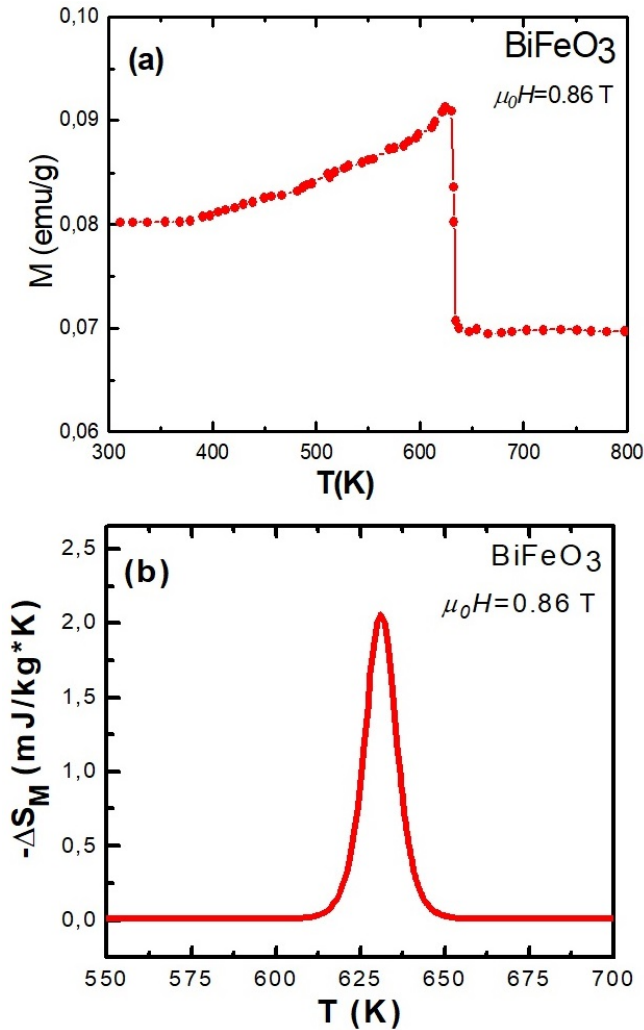


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности (а) и изменения магнитной энтропии (б) в магнитном поле 0.86 Тл

видно, зависимость $\varepsilon(T)$ демонстрирует излом в области температуры антиферромагнитного упорядочения, что является отражением сильной взаимосвязи магнитной и электрической подсистем, характерной для мультиферроиков на основе феррита висмута.

Температурная зависимость намагниченности ВFO в магнитном поле 0.86 Тл приведена на рис. 1 (а). В области 631 К на зависимости $M(T)$ наблюдается максимум, соответствующий антиферромагнитному переходу, характерному для феррита висмута, и находится в согласии с литературными данными. Из данных температурной зависимости намагниченности были выбраны параметры модели, которые приведены в таблице. На рис. 1 (б) приведена температурная зависимость изменения магнитной энтропии ΔS_M , рассчитанная с использованием формул (1)–(3) и коэффициентов, полученных ВFO (таблица).

Как видно, абсолютное изменение магнитной энтропии $|\Delta S_M|$ в области температуры магнитного фазового перехода демонстрирует максимум, а наблюдаемая величина максимума $|\Delta S_M|$ невелика и далека от соответствующих значений лучших магнитокалорических материалов. На рис. 2 (а) приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε , измеренная на частоте 100 кГц. Как

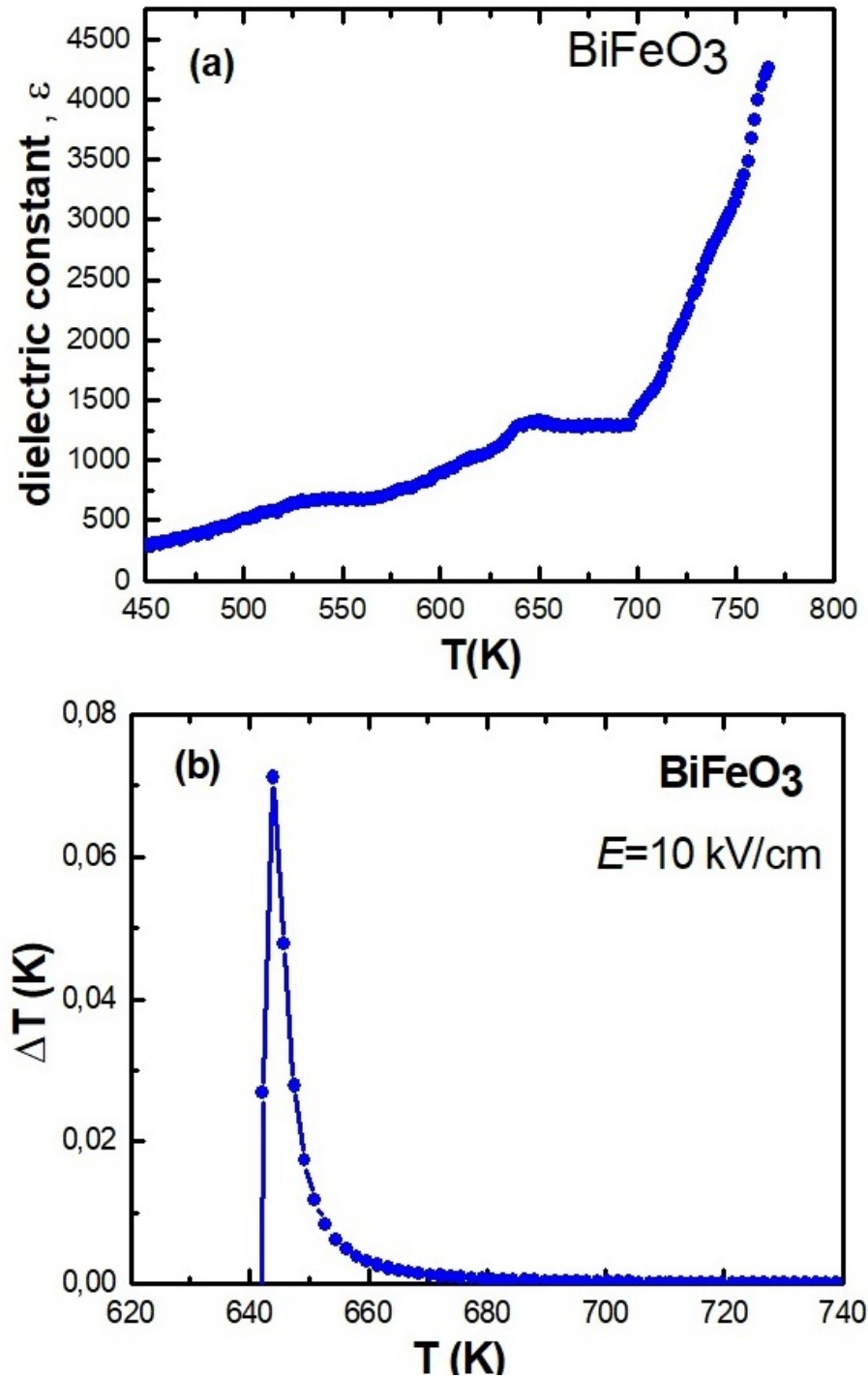


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и изменения температуры (б) в электрическом поле $E = 10$ кВ/см

Как известно, адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{ЕСЕ}}$, которое является одним из признаков электрокалорического эффекта, определяется из соотношения

$$\Delta T = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{\rho c_P} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E dE, \quad (4)$$

где ρ и c_P — сопротивление и удельная теплоёмкость материала соответственно. Электрическое смещение, описанное в (4), определяется соотношением

$$D = P_r + \epsilon_r \epsilon_0 E \quad (5)$$

и поэтому является функцией остаточной поляризации P_r и диэлектрической проницаемости ϵ_r . Поскольку в параэлектрической фазе $P_r = 0$, то выражение (4) с

учётом (5) примет вид

$$\Delta T = -\frac{\varepsilon_0 T}{\rho c_P} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial \varepsilon_r(E, T)}{\partial T} \right)_E E dE, \quad (6)$$

где $\varepsilon_r(E, T)$ — диэлектрическая проницаемость как функция электрического поля и температуры. Для обычных сегнетоэлектриков закон Кюри — Вейса выполняется при температуре выше температуры Кюри — Вейса,

$$\varepsilon_r(T) = \frac{1}{\varepsilon_0 \beta (T - T_0)}, \quad (7)$$

где β — квадратичный коэффициент в плотности свободной энергии Ландау — Девоншира — Гиббса. Соотношение (7) показывает зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Что касается её связи с электрическим полем, то она нелинейна и может быть выражена следующей формулой:

$$\varepsilon_r(E) = \frac{\varepsilon(T, 0)}{\{1 + 3\gamma [\varepsilon_0 \varepsilon(T, 0)]^3 E^2\}^{1/3}}, \quad (8)$$

где γ — биквадратичный коэффициент в плотности свободной энергии Ландау — Девоншира — Гиббса. Таким образом, с учётом формул (4)–(8) адиабатическое изменение температуры может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta T = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 \beta}{\rho c_P \gamma} T (T - T_0)^2 \left\{ \frac{1}{\varepsilon_0 \beta (T - T_0)} - \frac{1}{[\varepsilon_0^3 \beta^3 (T - T_0)^3 + 3\varepsilon_0^2 \gamma E^2]^{1/3}} \right\}. \quad (9)$$

Как видно, формула (9) на основе данных диэлектрической проницаемости $\varepsilon_r(E, T)$ и соответствующих коэффициентов Ландау — Девоншира — Гиббса позволяет рассчитать ΔT для электрокалорического эффекта.

Вышеизложенный подход был реализован в работе [12], в которой подробно описана модель для теоретической оценки ЭКЭ по данным диэлектрической проницаемости и рассчитаны значения ΔT для классических электрокалорических материалов BaTiO₃ и PVDF. Стоит отметить, что оценка величины изменения температуры $\Delta T_{\text{ЕСЕ}}$ в случае электрокалорического эффекта с использованием модели, предложенной в [12], имеет определённые сложности, связанные с корректным определением коэффициентов β и γ . Кроме того, следует учитывать тип сегнетоэлектрического поведения (классическое, релаксорное) и нелинейность зависимости диэлектрической проницаемости от электрического поля. В наших расчётах термодинамические коэффициенты β и γ были подобраны на основе имеющихся у нас данных магнитных и теплофизических свойств с порядком, близким к титанату бария — составу с близкой кристаллической структурой, и составили $\beta = 9 \cdot 10^5$ и $\gamma = 9 \cdot 10^8$.

Результаты расчётов температурных зависимостей $\Delta T_{\text{ЕСЕ}}$ с использованием вышеописанной модели для ЭКЭ приведены на рис. 2 (b). Как видно, ЭКЭ в феррите висмута демонстрирует максимум в области температуры магнитного перехода, что подтверждает магнитоэлектрическую природу взаимодействия в этой области. Как и ожидалось, феррит висмута демонстрирует небольшие значения ЭКЭ, что связано с рядом факторов, ухудшающих его потенциальные электрокалорические свойства (например, высокие токи утечки в области высоких температур, деполяризация, фазовая неоднородность). В рамках настоящей работы экспериментальной проверки наблюдаемых величин МКЭ и ЭКЭ в феррите висмута не проводилось, основной интерес представляло изучение сосуществования этих эффектов в области температуры фазового перехода.

Заключение

В заключение отметим, что оценка калорических эффектов в феррите висмута в области температуры антиферромагнитного упорядочения на основе известных моделей позволила нам обнаружить сосуществование максимумов МКЭ и ЭКЭ в области температуры антиферромагнитного упорядочения, что указывает на существование магнитоэлектрического взаимодействия в этой области и позволяет отнести феррит висмута к мультикалорикам.

Список литературы

1. **Tishin, A. M.** The Magnetocaloric Effect and its Applications / A. M. Tishin, Y. I. Spichkin. — Philadelphia : Institute of Physics Publishing, 2003. — 476 p.
2. **Chauhan, A.** A review and analysis of the elastocaloric effect for solid-state refrigeration / A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, C. R. Bowen // MRS Energy & Sustainability. — 2015. — Vol. 2. — P. E16.
3. **Suchaneck, G.** Electrocaloric Cooling / G. Suchaneck, O. V. Pakhomov, G. Gerlach. — Refrigeration; ed. O. Ekren. — London : IntechOpen Limited, 2017.
4. **Mañosa, L.** Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy / L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J. L. Tamarit, S. Aksoy, M. Acet // Nature Materials. — 2010. — Vol. 9. — P. 478–481.
5. **Starkov, A.** Multicaloric effect in a solid: new aspects / A. Starkov, I. Starkov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2014. — Vol. 119. — P. 258–263.
6. **Vopson, M. M.** The multicaloric effect in multiferroic materials / M. M. Vopson // Solid State Communications. — 2012. — Vol. 152. — P. 2067–2070.
7. **Amirov, A. A.** Magnetocaloric effect in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ multiferroics / A. A. Amirov, I. I. Makoed, Y. A. Chaudhari, S. T. Bendre, D. M. Yusupov, A. Sh. Asvarov, N. A. Liedienov, A. V. Pashchenko // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2018. — Vol. 31. — P. 3283–3288.
8. **Ramachandran, B.** Low temperature magnetocaloric effect in polycrystalline BiFeO_3 ceramics / B. Ramachandran, R. M. S. Ramachandra // Applied Physics Letters. — 2009. — Vol. 95, iss. 14. — P. 142505.
9. **Zheng, G.-P.** Structural and electrocaloric properties of multiferroic- BiFeO_3 doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3$ solid solutions / G.-P. Zheng, S. Uddin, X. Zheng, J. Yang // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — Vol. 663. — P. 249–255.
10. **Makoed, I. I.** Predicted model of magnetocaloric effect in BiFeO_3 -based multiferroics / I. I. Makoed, A. A. Amirov, N. A. Liedienov, A. V. Pashchenko, K. I. Yanushkevich // Solid State Sciences. — 2019. — Vol. 95. — P. 105920.
11. **Hamad, M. A.** Theoretical work on magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ / M. A. Hamad // Journal of Advanced Ceramics. — 2012. — Vol. 1. — P. 290–295.
12. **Liu, H.** Theoretical prediction of electrocaloric effect based on non-linear behaviors of dielectric permittivity under temperature and electric fields / H. Liu, X. Yang // AIP Advances. — 2015. — Vol. 5. — P. 117134

Поступила в редакцию 10.05.2020

После переработки 25.05.2020

Сведения об авторах

Амиров Абдулкарим Абдулнатилович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физики низких температур и магнетизма, Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия; старший научный сотрудник лаборатории новых магнитных материалов, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия; e-mail: amiroff_a@mail.ru.

Макоед Игорь Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь; e-mail: igmak2010@yandex.by

Юсупов Дибир Магомедович, младший научный сотрудник лаборатории физики низких температур и магнетизма, Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия; младший научный сотрудник лаборатории новых магнитных материалов, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия; e-mail: dibir.usupov@mail.ru

MULTICALORIC EFFECT IN BISMUTH FERRITE**A.A. Amirov^{1,2,a}, I.I. Makoed^{3,b}, D.M. Yusupov^{1,2,c}**¹*Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*²*Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia*³*Brest State University, Brest, Belarus*^a*amiroff_a@mail.ru*, ^b*igmak2010@yandex.by*, ^c*dibir.usupov@mail.ru*

The caloric effects in bismuth ferrite were estimated using well-known models for the prediction of magnetocaloric and electrocaloric effects from the analysis of magnetization and permittivity data. In the temperature range of 630–645 K, the maximums of magnetocaloric and electrocaloric characteristics were observed, which indicate an enhanced magnetoelectric interaction in this region. The observed coupled caloric phenomena can be attributed to multicaloric effects and bismuth ferrite — to multicalorics.

Keywords: *bismuth ferrite, magnetocaloric effect, electrocaloric effect, multicaloric effect.*

References

1. Tishin A.M., Spichkin Y.I. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Philadelphia, Institute of Physics Publishing, 2003. 476 p.
2. Chauhan A., Patel S., Vaish R., Bowen C.R. A review and analysis of the elastocaloric effect for solid-state refrigeration. *MRS Energy & Sustainability*, 2015, vol. 2, p. E16.
3. Suchanek G., Pakhomov O.V., Gerlach G. Electrocaloric Cooling. *Refrigeration*, ed. O. Ekren. London, IntechOpen Limited, 2017.
4. Mañosa L., González-Alonso D., Planes A., Bonnot E., Barrio M., Tamarit J.L., Aksoy S., Acet M. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. *Nature Materials*, 2010, vol. 9, pp. 478–481.
5. Starkov A., Starkov I. Multicaloric effect in a solid: new aspects. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2014, vol. 119, pp. 258–263.
6. Vopson M.M. The multicaloric effect in multiferroic materials. *Solid State Communications*, 2012, vol. 152, pp. 2067–2070.
7. Amirov A.A., Makoed I.I., Chaudhari Y.A., Bendre S.T., Yusupov D.M., Asvarov A.Sh., Liedienov N.A., Pashchenko A.V. Magnetocaloric effect in BiFe_{1-x}Zn_xO₃ multiferroics. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018, vol. 31, pp. 3283–3288.
8. Ramachandran B., Ramachandra R.M.S. Low temperature magnetocaloric effect in polycrystalline BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 2009, vol. 95, iss. 14, p. 142505.
9. Zheng G.-P., Uddin S., Zheng X., Yang J. Structural and electrocaloric properties of multiferroic-BiFeO₃ doped 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ – 0.06BaTiO₃ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 663, pp. 249–255.
10. Makoed I.I., Amirov A.A., Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Yanushkevich K.I. Predicted model of magnetocaloric effect in BiFeO₃-based multiferroics. *Solid State Sciences*, 2019, vol. 95, p. 105920.

11. **Hamad M.A.** Theoretical work on magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$. *Journal of Advanced Ceramics*, 2012, vol. 1, pp. 290–295.
12. **Liu H., Yang X.** Theoretical prediction of electrocaloric effect based on non-linear behaviors of dielectric permittivity under temperature and electric fields. *AIP Advances*, 2015, vol. 5, p. 117134.

Accepted article received 10.05.2020

Corrections received 25.05.2020